

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑰ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 31 13 838 A1

⑯ Int. Cl. 3:  
C 07 C 1/24  
C 07 C 29/16  
B 01 J 29/04

Dehördeneigentum

⑳ Unionspriorität: ⑳ ⑳ ⑳  
11.04.80 GB 8012103

⑰ Erfinder:  
Short, Glyn David; Spencer, Michael Staines,  
Stockton-on-Tees, Cleveland, GB

㉑ Anmelder:  
Imperial Chemical Industries Ltd., London, GB.

㉒ Vertreter:  
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R.,  
Dipl. Ing.; Gruppe, P., Dipl.-Ing.; Pellmann, H., Dipl.-Ing.,  
Pat. Anw., 8000 München

Rechercheantrag gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt

㉓ Kohlenwasserstoffsynthese

Aromatische und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden hergestellt; indem ein Synthesegas erzeugt, eine Alkoholmischung synthetisiert und wenigstens ein Syntheseprodukt einem Katalysator für die Alkoholumsetzung, beispielsweise einem Zeolith der ZSM-5-Familie unterworfen wird. Der Synthesekatalysator enthält die Oxide von Chrom, Zink und von wenigstens einem anderen Metall, dessen zweiwertiges Oxid stärker basisch als Zinkoxid ist, beispielsweise Mangan.  
(31 13 838 – 07.01.1982)

**TIEDTKE - BÜHLING - KINNE  
GRUPE - PELLMANN**

- 2 -

3113838

**Patentanwälte und  
Vertreter beim EPA**  
Dipl.-Ing. H. Tiedtke  
Dipl.-Chem. G. Bühling  
Dipl.-Ing. R. Kinne  
Dipl.-Ing. P. Grupe  
Dipl.-Ing. B. Pöllmann

**Bavariaring 4, Postfach 202403  
8000 München 2**  
Tel.: 089-539653  
Telex: 5-24845 tipat  
cable: Germaniapatent München

6. April 1981

DE 1133 / ICI case B 31254

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen in folgenden Stufen, in denen

15

(a) ein Synthesegas mit einem Gehalt von Kohlenmonoxid und Wasserstoff erzeugt wird, indem ein kohlenstoffhaltiges Einsatzmaterials mit Sauerstoff und/oder Dampf umgesetzt, das Gas zu dem notwendigen Ausmaß gereinigt und einer Wasser-  
gasgleichgewichtsreaktion unterworfen und Kohlendioxid entfernt wird;

20 (b) ein oder mehrere aliphatische Alkohole mit mehr als einem Kohlenstoffatom synthetisiert wird bzw. werden;

25

(c) wenigstens ein Syntheseprodukt einem Katalysator für die Alkoholumsetzung unterworfen wird, wodurch aromatische und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe hergestellt werden,

30 dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe (b) einen Katalysator verwendet, der die Oxide von Chrom, Zink und von wenigstens einem anderen Metall enthält, dessen zweiwertiges Oxid schwierig zum Metall reduzierbar und stärker basisch als Zinkoxid ist.

35

VIII/rs

130061/0724

1        2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
 daß der Synthesekatalysator die drei Oxide in molaren  
 Bereichen enthält, die in einem Dreiecksdiagramm durch  
 die folgenden Kombinationen begrenzt sind, bei denen M  
 5        das zweiwertige Metall darstellt, dessen Oxid schwierig  
 zu Metall reduziert wird und stärker basisch als Zinkoxid  
 ist:

	Cr	M	Zn
10			
	60	30	10
	10	80	10
	10	30	60

15        3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-  
 zeichnet, daß der Katalysator eine Alkalimetallverbindung  
 in einem Anteil von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, berechnet als  
 Äquivalent  $K_2O$ , enthält.

20        4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
 dadurch gekennzeichnet, daß das andere Metall Mangan  
 ist.

25        5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
 dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator für die Alko-  
 holumsetzung ein oxidhaltiger Feststoff mit Ionenaus-  
 tauschereigenschaften ist, der als Säure wirken kann und  
 eine kristalline Struktur hat, die im Durchmesser gleich-  
 förmige Eintrittsöffnungen gewährleistet, und die Mole-  
 30        küle mit einem Durchmesser im Bereich von 5 bis 7 Å  
 hereinlassen kann.

35        6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeich-  
 net, daß die Alkoholumsetzung eine Aromatisierung über  
 einen Zeolith der ZSM-5-Familie ist.

1        7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholsynthese bei einer Temperatur im Bereich von 350 bis 500 °C und bei einem Druck im Bereich von 150 bis 400 bar absolut  
5        durchgeführt wird.

10        8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholumsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 260 bis 450 °C, einem Druck im Bereich von 150 bis 400 bar absolut und einer Raumgeschwindigkeit durchgeführt wird, die zur Lieferung eines 70 bis 10 %igen Umsatzes ausreichend ist.

15        9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das gesamte Produkt der Alkoholsynthese zu der Alkoholumsetzungsstufe geleitet wird.

20        10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholumsetzung eine Aromatisierung ist, wobei man das der Aromatisierung unterzogene Gas kühlt, Wasser und aromatische Kohlenwasserstoffe als flüssigen Phasen abtrennt, eine gasförmige Kohlenwasserstofffraktion abtrennt, die Fraktion in nichtreaktive Gase und reaktive Gase trennt, die nicht-reaktiven Gase zu der Synthesegaserzeugung im Kreislauf zurückführt und die reaktiven Gase zusammen zur Herstellung von Isoparaffinen umsetzt.

30

\*\*\*

35

130061/0724

TIEDTKE - BÜHLING - KINNE  
GRUPE - PELLMANN

- 8 -

3113838

Patentanwälte und  
Vertreter beim EPA  
Dipl.-Ing. H. Tiedtke  
Dipl.-Chem. G. Bühlung  
Dipl.-Ing. R. Kinne  
Dipl.-Ing. P. Grupe  
Dipl.-Ing. B. Pöllmann

Bavariaring 4, Postfach 202403  
8000 München 2  
Tel.: 0 89 - 53 96 53  
Telex: 5-24 845 tipat  
cable: Germaniapatent München

6. April 1981

DE 1133 / ICI case B 31254

10 IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED  
London / Großbritannien

15 Kohlenwasserstoffsynthese

Die Erfindung betrifft eine Kohlenwasserstoffsynthese und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus  
20 Synthesegas.

Seit den frühen siebziger Jahren ist die Reaktion von aliphatischen Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht zur Erzielung solcher Kohlenwasserstoffe, die als  
25 Benzinbestandteile oder als chemische Zwischenprodukte geeignet sind, intensiv erforscht worden. Solche Verfahren sind beispielsweise in den britischen Patentschriften 1 465 522 und 1 563 345 beschrieben. Üblicherweise wird für diese Reaktion als Katalysator ein kristalliner Aluminosilikatzeolith verwendet, der Poren mit einem Durchmesser von etwa 6 Angströmeinheiten aufweist, jedoch wurde kürzlich die Verwendung von ansonsten ähnlichen Zeolithen beschrieben, die andere Oxide, beispielsweise Eisenoxid enthalten.

35

130061/0724

VIII/rs

1 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch folgende Stufen, in denen:

5 (a) ein Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltendes Synthesegas erzeugt wird, indem ein kohlenstoffhaltiges Einsatzmaterial mit Sauerstoff und/oder Dampf umgesetzt, das Gas auf das notwendige Ausmaß gereinigt und der Wassergasgleichgewichtsreaktion (Verschiebungsreaktion) unterworfen und Kohlendioxid entfernt wird,

10 (b) ein oder mehrere aliphatische Alkohole mit mehr als einem Kohlenstoffatom synthetisiert wird, bzw. werden,

15 (c) wenigstens ein Syntheseprodukt einem Alkohol-umsetzungskatalysator unterworfen wird, wodurch aromatische und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet werden,

20 dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe (b) ein Katalysator verwendet wird, der die Oxide von Chrom, Zink und wenigstens einem anderen Metall enthält, dessen zweiwertiges Oxid zum Metall schwierig reduzierbar und stärker basisch als Zinkoxid ist.

25

30 Die Erzeugung von Synthesegas wird in besonders vorteilhafter Weise durch Teiloxidation vorzugsweise unter Verwendung einer hohen Sauerstoffkonzentration (über 95 Vol.-%) durchgeführt, wobei das Einführen von nichtreaktiven Gasen, wie beispielsweise Stickstoff und Edelgase vermieden wird. Die durch Teiloxidation von Kohle oder Schweröl erzeugten Gase enthalten typischerweise 25 bis 65 Vol.-% Wasserstoff, 20 bis 60 Vol.-% Kohlenmonoxid, 1 bis 10 Vol.-% Kohlendioxid und 0,1 bis 10 Vol.-% nichtreagierende Gase. Demgemäß benötigen sie nur eine geringfügige Einregulierung, um das Synthesegas-einsatzmaterial zu erzeugen. Falls der Wasserstoffge-

130061/0724

1 halt bei einem solchen Teiloxidationsprozeß, wie er für  
2 die Ammoniak- oder Methanolherstellung ausgelegt ist,  
3 zu hoch ist, wird eine Variante des Verfahrens unter  
4 Einsatz von Kohlendioxid als Teil der Zufuhr vorzugsweise  
5 verwendet. Da Methan bei der Synthese und Aromatisierung  
6 ein nichtreaktives Gas ist, ist das angewendete Teiloxi-  
7 dationsverfahren vorzugsweise ein solches mit einer hohen  
8 Flammzonentemperatur (über 1700 °C) beispielsweise das  
9 Koppers-Totzek- oder Shell-Koppers-Verfahren. Der Methan-  
10 gehalt des durch Teiloxidation erhaltenen Gases liegt  
11 vorzugsweise unter 5 Vol.-%, bezogen auf die Trocken-  
12 basis.

13 Nach der Teiloxidation wird das Rohgas einer Grob-  
14 reinigung zur Entfernung von Staub und Kohlenstoff,  
15 danach einer Entfernung von Schwefelverbindungen und  
16 Feinreinigungsstufen zur Entfernung von geringfügigen  
17 Bestandteilen, wie Sauerstoff, Stickoxide und Cyanwasser-  
18 stoff unterworfen. Üblicherweise ist eine Kohlendioxid-  
19 entfernung erforderlich. Die Verfahren für solche Stufen  
20 sind bekannt. Falls die Synthesegaserzeugung durch kataly-  
21 tische Dampfreformierung oder Teiloxidation eines gas-  
22 förmigen Kohlenwasserstoffs erfolgt, wird Kohlendioxid  
23 vorzugsweise als Reaktionsteilnehmer verwendet, da an-  
24 sonsten eine anschließende Umkehrung der Wasserstoff-  
25 gleichgewichtsreaktion notwendig ist. Üblicherweise ist  
26 das entsprechende Verfahren, das von einem normalerweise  
27 flüssigen Kohlenwasserstoff ausgeht, von geringem Interes-  
28 se, da solche Kohlenwasserstoffe unmittelbar zu aromati-  
29 schen Kohlenwasserstoffen durch in der Erdölindustrie  
30 etablierte Verfahren umgesetzt werden können.

31 Welche Synthesegaserzeugung, Reinigung und Stufen  
32 zur Einregulierung der Zusammensetzung auch verwendet  
33 werden, die Kohlendioxidmenge und der Wasserdampf-  
34 gehalt der Gaszufuhr zu der Synthese liegt vorzugsweise

1 bei weniger als 10 Vol.-%, insbesondere im Bereich bis zu 5 Vol.-%. Falls erwünscht, kann die Gaszufuhr für die Synthese Methanol enthalten, das gegebenenfalls aus einer Abstromstufe oder gegebenenfalls aus einer getrennten Synthese oder einer äußeren Quelle im Kreislauf geführt wird. In gleicher Weise können Äther, beispielsweise Dimethyläther und andere Alkohole in der Zufuhr enthalten sein. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid liegt zweckmäßigerweise im Bereich von 0,5 bis 5,0, insbesondere im Bereich von 0,8 bis 1,5, um eine Wasserentfernung durch Reaktion mit Kohlenmonoxid zu ermöglichen und somit die Bildung von anderen Alkoholen als Methanol zu begünstigen.

15 Die Synthese wird bei einer Auslaßtemperatur im Bereich von 350 bis 500 °C und bei einem Druck im Bereich von 150 bis 400 bar absolut durchgeführt.

20 Die Synthesestufe erfolgt vorzugsweise in einem Reaktionssystem, bei dem das reagierende Gas der Kühlung unterworfen wird. Falls erwünscht, kann ein Fließbettkatalysator verwendet werden, der in einem mit Kühlmittelhaltigen Röhren ausgestatteten Reaktor suspendiert ist. Wenn ein Festbettkatalysator verwendet wird, kann zur 25 kontinuierlichen Kühlung der Katalysator in von Kühlmedium umgebenden Röhren angeordnet sein, wie dies beispielsweise von Kotowski in "Chemische Technik", 15, Seite 204 bis 205 (1963) oder in der GB-PS 12 05 156 beschrieben ist. Alternativ kann der Katalysator in einem Behälter vorliegen, der von kühlmittelhaltigen Röhren 30 durchzogen ist, oder der sonstwie mit indirekten Wärmeaustauschflächen ausgerüstet ist. Wie von Kotowski beschrieben ist, kann eine Vielzahl von solchen Reaktoren (beispielsweise 3 bis 6) gegebenenfalls mit dazwischenliegendem indirektem Kühlen oder mit Injektion von kühlem 35

1 Synthesegas, in Reihe gefahren werden, um den Umsatz des Synthesegases auf das maximal Durchführbare zu erhöhen. Vorzugsweise wird ein flüssiges Produkt zwischen den Betten entfernt und das nichtumgesetzte Gas zu einem

5 weiteren Bett geleitet. Alternativ kann ein solches Gas im Kreislauf geführt werden. Bei einem anderen System mit Kühlung wird der Katalysator in adiabatischen Betten in alternierender Folge mit Kühlvorrichtungen angeordnet, wobei die Kühlvorrichtungen indirekte Wärmeaustauscher

10 oder Einspritzkammern für das Kühlgas sein können. Einige solcher Betten und Kühlvorrichtungen können in der gleichen Reaktorhülle oder in verschiedenen Reaktorhüllen angeordnet werden.

15 Das Verhältnis der höheren Alkohole (hauptsächlich  $C_2$  bis  $C_5$ ) zu Methanol in dem umgesetzten Synthesegas liegt typischerweise im Bereich von 0,1 bis 2,0. Nach dem Kühlen und Abtrennen der flüssigen Produkte kann das Produkt destilliert werden, um eine höhere Alkoholfraktion, die zur Aromatisierungsstufe geleitet wird, und eine Methanolfraktion herzustellen, wobei letztere wenigstens teilweise zur Synthese im Kreislauf geführt wird.

20

25 Der Synthesekatalysator enthält die drei Oxide vorzugsweise in molaren Bereichen, die in einem Dreiecksdigramm durch die folgenden Kombinationen begrenzt sind, wobei M das zweiwertige Metall darstellt, dessen Oxid schwierig zu Metall reduziert wird und stärker basisch

30 als Zinkoxid ist:

1	Cr	M	Zn
	60	30	10
	10	80	10
5	10	30	60

Hierbei sind die folgenden Anteile besonders bevorzugt:

10	Cr	M	Zn
	17	50	33
	28,5	43	28,5

15 Der Katalysator enthält vorzugsweise eine Alkalimetallverbindung, insbesondere von Kalium, Rubidium oder Cäsium. Ein geeigneter Gehalt einer solchen Verbindung liegt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, berechnet als Äquivalent  $K_2O$ . Das Metall M ist vorzugsweise Mangan, kann jedoch auch beispielsweise Magnesium sein. Zusätzlich kann der Katalysator eine die Reaktion fördernde Kobaltsmenge enthalten, die zweckmäßigerweise bis zu 6 %, bezogen auf Metallatome ausmacht. Der Effekt des Kobalts liegt darin, daß es den Anteil von Äthan und Propan auf Kosten von Butanol und höheren Alkoholen erhöht. Da Kobalt ferner die Kohlenmonoxidfraktion erhöht, die zu Methan umgesetzt wird, ist es bevorzugt, daß der Katalysator nicht mehr als 3 % Kobalt aufweist, wenn nicht Einrichtungen zur Kreislaufführung des Methans zur Synthesegaserzeugung vorgesehen sind, oder das Methan anderweitig verwendet werden kann.

35 Gewünschtenfalls kann das Syntheseprodukt einem Alkoholdehydatisierungskatalysator unterworfen werden. Dieser ist in vorteilhafter Weise Aluminiumoxid, vorzugs-

- 1 weise in einer Form mit einer Oberfläche im wasserfreien Zustand von wenigstens 50 m<sup>2</sup>/g. Solche Gamma-Aluminiumoxide und aktivierte Aluminiumoxide mit Oberflächen im Bereich von 100 bis 500 m<sup>2</sup>/g können verwendet werden.
- 5 Andere Dehydratisierungsmittel sind amorphe Alumino-silicate, kristalline Aluminosilicate, beispielsweise Zeolithe mit großem (über 7 Angströmeinheiten), mittlerem (5 bis 7) oder kleinem (unter 5) Porendurchmesser, und feste oder auf einen Feststoffträger aufgebrachte Säuren,
- 10 beispielsweise Isopolysäuren, Heteropolysäuren und Phosphorsäuren auf Siliciumdioxid. Falls ein kristalliner Zeolith mit mittlerem oder großem Porendurchmesser verwendet wird, sollte er vorzugsweise nicht in einer sauren Form, beispielsweise der Wasserstoffform oder in Seltenerdmetallform vorliegen, da dies zur Abscheidung von
- 15 höheren Kohlenwasserstoffderivaten einschließlich möglicherweise festen Polymeren und Kohlenstoff auf der Oberfläche des Dehydratisierungskatalysators und des Synthesekatalysators führen würde, die die zur Entfernung solcher Abscheidungen notwendigen Behandlungen nicht widerstehen würden.
- 20

Der Alkoholumsetzungskatalysator kann ein oxidhaltiger Feststoff mit Ionenaustauscheigenschaften sein, der als Säure wirken kann, wenn er Wasserstoff, Oniumkationen oder polyvalente Kationen trägt. Eine wichtige Klasse solcher Feststoffe haben eine kristalline Struktur, die im Durchmesser gleichförmige Eintrittsöffnungen gewährleistet, und die Moleküle mit einem Durchmesser im Bereich von 5 bis 7 Angströmeinheiten hereinlassen kann. In einer alternativen oder zusätzlichen Kennzeichnung sind solche Feststoffe durch die relativen Geschwindigkeiten identifiziert worden, bei welchen n-Hexan und 3-Methylpentan einer katalytischen Crackung in deren Gegenwart unterliegen, wobei die Ergebnisse durch einen Parameter, nämlich dem "Zwangs-Index" (Constraint-Index) ausgedrückt wird, der auf Technologen der Mobil Oil

1 Corporation zurückgeht. (Dies ist in der bereits erwähnten GB-PS 14 46 522 definiert.)

5 Für die Aromatisierung ist der Katalysator typischerweise ein Zeolith der ZSM-5-Familie, welcher die folgenden besonderen Glieder umfaßt:

	ZSM 5	(US-PS 37 02 886)
	ZSM 11	(US-PS 37 09 979)
10	ZSM 12	(US-PS 38 32 449)
	ZSM 21	(US-Anmeldung 358 192, fallengelassen, aber zur Einsicht verfügbar)
	ZSM 35	(US-PS 40 16 245)
15	ZSM 38	(US-PS 41 05 541)
	Zeta - 1	(NL-Anmeldung 75 12 644)
	Zeta - 3	(NL-Anmeldung 75 12 645)
	UCC unbenannt	(DE-OS 27 04 039)
	Ferrosilicat	(NL-Anmeldung 76 13 957
20		und 77 08 511)
	Borosilicat	(DE-OS 27 46 790)

25 Gewünschtenfalls kann der Alkohol einer vorläufigen Umsetzung zu Olefinen unterworfen werden, wobei ein selektiver Zeolith, beispielsweise FU-1 oder Mn-Y oder ein der vorstehend genannten Zeolithe verwendet wird, die zur Erzeugung der Selektivität behandelt wurden oder die bei nichtaromatisierenden Bedingungen verwendet wurden. Nach solchen vorläufigen Umsetzungen kann die Reaktion 30 zur Abtrennung von Wasser gekühlt und die relativ trockene Gasphase der Aromatisierung unterworfen werden.

35 Falls ungesättigte Kohlenwasserstoffe benötigt werden, folgt einer solchen vorläufigen Umsetzung die Produktgewinnung.

1 Die Verfahrensbedingungen für die Alkoholumsetzungsreaktion sind typischerweise wie folgt:

5 Temperatur °C: 260 - 450, insbesondere  
350 - 400.

Druck, bar absolut: über 1, und vorzugsweise  
150 bis 400 bar absolut.

Raumgeschwindigkeit: ausreichend zur Erzeugung von  
70 bis 10 % Umsatz.

10 Das Verfahren kann in einem Festbett oder in einem Fließbett und vorzugsweise in Gegenwart von aus der Produktgewinnungsstufe im Kreislauf geführten gasförmigen Kohlenwasserstoffen und/oder Kohlendioxid durchgeführt werden.

15 Das Produkt der Aromatisierungsstufe enthält Wasser, Kohlendioxid (hauptsächlich unveränderte Zufuhr), gasförmige Kohlenwasserstoffe (üblicherweise 30 bis 60 % des gesamten Kohlenwasserstoffprodukts), aromatische  
20 Kohlenwasserstoffe (20 bis 50 %) und nichtaromatische flüssige Kohlenwasserstoffe (bis zu 30 %). Beim Kühlen des der Aromatisierung unterzogenen Gases trennt sich Wasser als Bodenschicht unter Aufschwimmen der flüssigen Kohlenwasserstoffe ab. Das Wasser wird abgelassen, kann  
25 jedoch in einer Befeuchtungsanlage in dem Synthesegaserzeugungsabschnitt verwendet werden, damit eine Vergeudung der darin gelösten organischen Materialien vermieden wird. Die flüssige Kohlenwasserstoffschicht kann unmittelbar als Benzinbestandteil verwendet werden oder kann der  
30 Fraktionierung unterworfen werden. Die gasförmige Kohlenwasserstofffraktion wird mit bekannten Mitteln in die nichtreaktiven Gase Methan und Äthan (welche zu der Synthesegaserzeugung im Kreislauf zurückgeführt werden) und die reaktiven Gase Äthylen, Propylen, Propan, Butan  
35 und Butene (welche danach zusammen zur Bildung von Isoparaffinbestandteilen des Benzins umgesetzt werden) ge-

1 trennt. Es liegt im Bereich des erfindungsgemüßen Verfahrens,  
daß ein Teil des Alkoholproduktes der Synthesestufe in  
einem solchen Benzin einbezogen wird.

5 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen  
Verfahrens wird in einem Fließbild unter Bezugnahme auf  
die beiliegende Zeichnung erläutert.

10 Naturgas 10, Dampf 12 und im Kreislauf geführtes  
Kohlendioxid werden vermischt und zu den mit Katalysator  
beschickten Dampfreformierrohren 16 geleitet, die von außen  
durch einen Ofen 18 erhitzt werden. Bei der stattfindenden  
Reaktion wird ein primäres Kohlenmonoxid und Wasserstoff  
enthaltendes Reformiergas, als auch eine kleine Menge  
15 nichtumgesetztes Methan und überschüssiger Dampf und  
Kohlendioxid gebildet. Das Gas wird bei 20 abgekühlt,  
wo sich eine geeignete Wärmerückgewinnung in Form von  
Hochdruckdampf, Heißwasser und vorerhitztem Naturgas und  
Kohlendioxid befindet, worauf das Gas unterhalb des Tau-  
20 punktes von Wasser gekühlt wird. Das Wasser wird in einem  
Auffanggefäß 22 abgetrennt und fließt bei 24 zur Wiederver-  
wendung oder als Abwasser heraus. Das Gas wird über Kopf  
zu einem gefüllten Kohlendioxidabsorber 26 geleitet, in  
25 dem das Gas im Gegenstrom zu einem absteigenden Strom  
einer Lösung, beispielsweise einer bei 28 eingeführten  
wässrigen Kaliumcarbonatzufuhr fließt. Die resultierende  
carbonathaltige Lösung verläßt den Boden des Absorbers  
26 und wird zur Spitze des Regenerators 30 gepumpt, in  
30 den sie bei 32 eintritt. Das von der Lösung abgestreifte  
Kohlendioxid wird über Kopf geleitet und bei 36 mit  
der Rückfuhrleitung als Teil des Kohlendioxidvorrats 14  
vereinigt. (Falls die Reaktion in dem Rohr 16 bei einer  
ausreichend hohen Temperatur, niedrigem Druck und einem  
35 niedrigen Dampf zu Kohlenstoffverhältnis durchgeführt  
wird, brauchen die Gegenstände 26 bis 36 nicht verwendet  
werden. Falls gewünscht, können die Gegenstände 26 bis  
38 zwischen den nachstehend beschriebenen Gegenständen 40

130061/0724

1 und 42 angeordnet sein.) Das Gas strömt über den Trockner  
38 und den Kompressor 40 zum Synthesereaktor 42, der ein  
außengekühlter rohrförmiger Reaktor ist, wie er für die  
5 Fischer-Tropsch-Reaktion verwendet wird und der in seinen  
Rohren eine 1:3:2- (bezogen auf Metallatome) Mischung von  
Oxiden von Chrom, Mangan und Zink als Synthesekatalysator  
enthält. Es findet eine erhebliche Umsetzung zu Methanol  
und höheren Alkoholen statt. Das resultierende Gas wird  
notwendigenfalls auf Aromatisierungstemperatur in dem  
10 Wärmeaustauscher 44 eingestellt, in dem ersten Reaktor  
46 teilweise umgesetzt und mit kühlem Kreislaufgas bei  
48 vermischt. (Gewünschtenfalls kann ein Teilstrom des  
bei 48 im Kreislauf geführten Gases zum Einlaß des  
Synthesereaktors 42 geleitet werden.) Die Aromatisierung  
15 findet im zweiten Reaktor 50 statt. Das resultierende  
heiße Gas wird im Wärmeaustauscher 52, anfangs unter  
Wärmerückgewinnung und danach unterhalb seines Taupunkts ge-  
kühlte. Eine flüssige Phase wird im Auffanggefäß 54 abge-  
trennt und zur Abtrennungsvorrichtung 56 auslaufen  
20 gelassen, von dem eine untere, wässrige Schicht als Ab-  
fall oder zur Rückgewinnung abgelassen wird und eine aro-  
matischenreiche Kohlenwasserstoffschicht bei 60 abgenommen  
wird. Das aus dem Auffanggefäß 54 über Kopf strömende  
Gas wird bei 62 aufgeteilt in einen Kreislaufstrom für die  
25 Aromatisierung, der wie vorstehend ausgeführt bei 48 einge-  
führt wird und einen selektiven Kreislaufstrom, der zur  
Fraktionierkolonne 64 geleitet wird. Die Böden 66 aus der  
Kolonne 64, die reich an C<sub>3</sub>-bis C<sub>5</sub>-Paraffinen und Olefinen  
sind, werden zu einer Alkylierungseinheit (nicht gezeigt)  
30 geleitet. Der Überkopfstrom 68, der hauptsächlich aus  
Kohlendioxid, Methan, Äthan und Äthylen besteht, wird  
bei 36 als Teil der Zufuhr zu dem primären Reformierrohr  
16 geleitet.

1 Es sei darauf hingewiesen, daß der Kürze wegen  
kleinere Anlagenteile, beispielsweise Absorptionsflüssigkeits-  
pumpen zwischen den Apparateteilen 26 und 30; Gaskreislauf-  
pumpen und mögliche Gasdruckentspannungsturbinen weggelas-  
sen wurden.  
5

Bei den experimentellen Versuchen unter Verwendung  
von Zeolith H-ZSM 5 für die Aromatisierungsstufen in den  
Apparateteilen 50-54 wurden gute Ausbeuten eines Produktes  
10 mit hoher Oktanzahl erhalten, indem das Syntheseproduct  
über Katalysatoren geleitet wurde, die die Oxide von Chrom,  
Mangan und Zink in molaren Verhältnissen von 17:50:33 und  
28,5:43:28,5 enthielten. Die Oktanzahlen erschienen  
signifikant höher zu sein, als wenn Methanol als einzige  
15 Zufuhr zur Aromatisierungsstufe verwendet wurde.

Bei einem typischen Versuch wurde die folgende  
Alkoholmischung in Gewichtsprozent zum Umsetzungskataly-  
sator geleitet: Äthanol 4, 1-Propanol 8, Isobutanol 60,  
20 1-Pantanol 8, 2-Octanol 10, 4-Octanol 10. Der Katalysator  
H-ZSM 5 wurde bei 450 °C gehalten, der Druck lag bei  
Atmosphärendruck und die Raumgeschwindigkeit der Flüssig-  
keit pro Stunde betrug 10, bezogen auf die Volumeneinheit.  
Aus 1005 ml Zufuhr wurden 205 ml flüssiges Kohlenwasser-  
25 stoffprodukt mit einer Research-Oktanzahl (RON) von  
97,9 und 110 1 -C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe erhalten,  
von denen 96 Vol.-% reaktiv waren.

Aromatische und/oder ungesättigte Kohlenwasser-  
30 stoffe werden hergestellt, indem Synthesegas erzeugt,  
eine Alkoholmischung synthetisiert und wenigstens  
ein Syntheseproduct einem Katalysator für die Alkoholum-  
setzung, beispielsweise einem Zeolith der ZSM-5-Familie unter-  
worfen wird. Der Synthesekatalysator enthält die Oxide von  
35 Chrom, Zink und von wenigstens einem anderen Metall, dessen  
zweiwertiges Oxid stärker basisch als Zinkoxid ist, bei-  
spielsweise Mangan.

\*\*\*

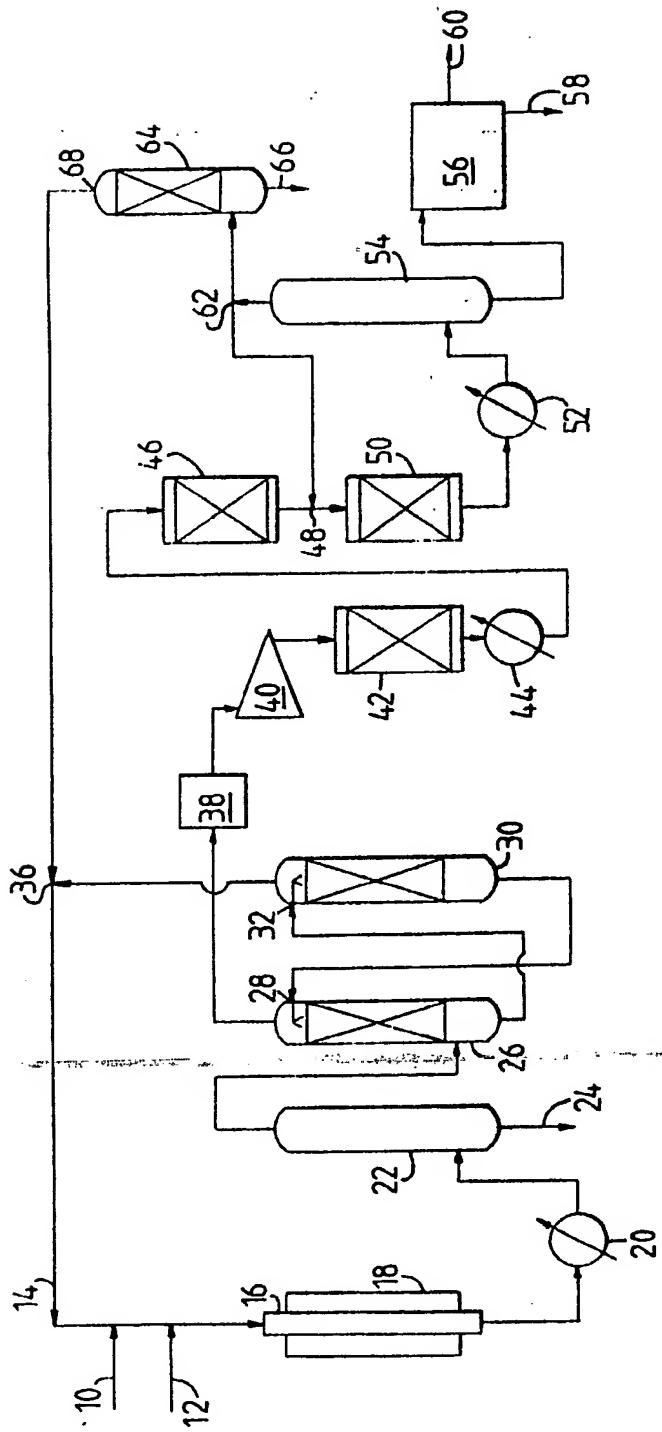
130061/0724

- 16 -  
Leerseite

3113838

Nummer:  
Int. Cl.<sup>3</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

3113838  
C07C 1/24  
6. April 1981  
7. Januar 1982



130061/0724